

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-268243

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H01L 31/09

H01L 27/14

(21)Application number : 05-052176

(71)Applicant : HAMAMATSU PHOTONICS KK

(22)Date of filing : 12.03.1993

(72)Inventor : MURAMATSU MASAHARU

SUYAMA MOTOHIRO

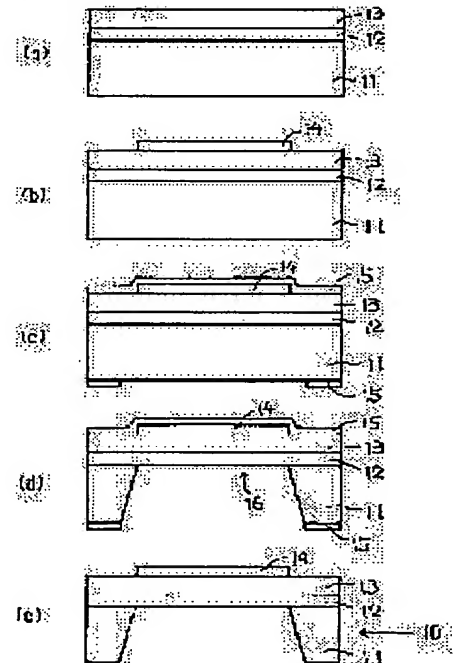
YAMAMOTO AKINAGA

## (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR ENERGY DETECTOR

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a semiconductor energy detector highly uniform in sensitivity to an incident energy beam.

CONSTITUTION: A method of producing an energy detector comprises the steps of forming a P<sup>+</sup>-type high impurity layer 12 on the upside of an N-type silicon substrate 11, growing a P-type impurity layer 13 epitaxially on the upside of the high impurity layer 12, forming a charge read part 14 on the upside of the impurity layer 13, and removing the rear of the silicon substrate 11 by chemical etching so that the etched surface may serve as an energy impinging part 16.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

—

8/10

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-268243

(43) 公開日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/09 27/14		7210-4M 7210-4M	H 0 1 L 31/ 00 27/ 14	A K

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-52176

(22) 出願日 平成5年(1993)3月12日

(71) 出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社

静岡県浜松市市野町1126番地の1

(72) 発明者 村松 雅治

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ

トニクス株式会社内

(72) 発明者 須山 本比呂

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ

トニクス株式会社内

(72) 発明者 山本 晃永

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ

トニクス株式会社内

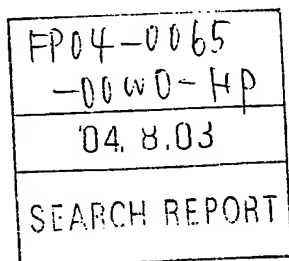
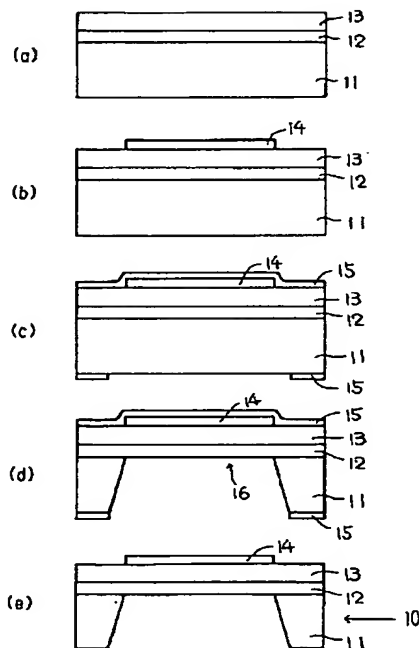
(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

(54) 【発明の名称】 半導体エネルギー検出器の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、エネルギー線入射に対する感度のユニフォミティーが高い半導体エネルギー検出器を提供することを目的とする。

【構成】 N型のシリコンサブストレイト(11)の上面にP<sup>+</sup>型の高不純物層(12)を形成する第1の工程と、高不純物層(12)の上面にP型の不純物層(13)をエピタキシャル成長させる第2の工程と、不純物層(13)の上面に電荷読出部(14)を形成する第3の工程と、シリコンサブストレイト(11)の裏面を化学エッチングにより除去してエッチング面をエネルギー入射部(16)とする第4の工程とを備える。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エネルギー線を裏面から入射して、そのエネルギー量を検出する半導体エネルギー検出器の製造方法において、

N型のシリコンサブストレイトの上面にP<sup>+</sup>型の高不純物層を形成する第1の工程と、

前記高不純物層の上面にP型の不純物層をエピタキシャル成長させる第2の工程と、

前記不純物層の上面に電荷読出部を形成する第3の工程と、

前記シリコンサブストレイトの裏面を化学エッチングにより除去してエッチング面をエネルギー入射部とする第4の工程とを備えることを特徴とする半導体エネルギー検出器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、裏面入射型の半導体エネルギー検出器の製造方法に関し、特に、紫外線や電子線、放射線、素粒子線などの吸収係数がきわめて大きなエネルギー線の照射、またはゲート酸化膜に悪影響を及ぼすエネルギー線の照射に対して有効な半導体エネルギー検出器の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の裏面入射型の半導体エネルギー検出器の製造方法の一例として、裏面照射型CCD100の製造方法を図3の工程断面図に示す。

【0003】 使用ウエファはP/P<sup>+</sup>型シリコンエピタキシャル成長ウエファであり、エピタキシャル層の比抵抗とエピ厚は、30Ω-cm、30μm、サブの比抵抗とエピ厚は、0.01Ω-cm、500μmである。

【0004】 P型ウエファを用いる理由は、CCD内蔵読み出し回路のFETがNチャンネルになるので、Pチャンネルに比較して同じゲートサイズでもオン抵抗を小さくでき、発生する熱雑音（ジョンソンノイズ）を低減できるためである。サブストレイトがP<sup>+</sup>であるのは、バルク中の少数キャリアのライフタイムを短くし、バルク中（P<sup>+</sup>）の暗電流成分がCCDポテンシャル井戸に流れ込まないようにするためである。

【0005】 まず、P/P<sup>+</sup>型シリコン基板101上にシリコン酸化膜102を堆積させ、シリコン酸化膜102上に転送電極およびアルミニウム配線からなる電荷読出部103を形成する（図3（a））。

【0006】 次に、シリコン基板101の裏面および電荷読出部を含むP型エピタキシャル層の上面に、エッチャントに対するエッチングマスク材104をデポする。例えば酸系のエッチャントに対するマスクは、クロムと白金の積層膜、アルカリ系エッチャントに対してはシリコン窒化膜である。そして受光面に当たる部分、すなわち薄形化したいシリコン基板101裏面の入射面部分のエッチングマスク材104を除去する（図3（b））。

2

【0007】 次に、シリコン基板101裏面をエッチング液に浸して、ウェットエッチングを行う（図3（c））。エッチャントの種類としてはアルカリエッチャントまたは酸系のエッチャントが用いられる。酸エッチャントの場合の組成は、HIF:HNO<sub>3</sub>:ClH:COOH=1:3:8、アルカリエッチャントの場合の組成は8規定KOH:H<sub>2</sub>O:イソプロピルアルコール=950ml:1150ml:700mlなどである。エッチング処理終了後に、シリコン基板101の膜厚の測定を行い、エッチングが十分でない場合は再びエッチングを行う。

【0008】 エッチング処理終了後、全てのエッチングマスク材104を除去し、120℃の蒸気中に48時間さらして、シリコン基板101の裏面にシリコン酸化膜105を堆積させる。この様な低温下で酸化膜を堆積させるのは、既にシリコン基板101の上面に電荷読出部103が形成されているからである（図3（d））。

【0009】 そして、シリコン酸化膜104に負イオンを照射して、シリコン基板101裏面のアキュムレーションを行う。この場合、短波長に対する感度をあげるためにシリコン基板101裏面をアキュムレーション状態にし、効率よく電子がCCDのポテンシャル井戸に到達できる構造としなければならない。そして、アキュムレーション終了後にアセンブリを行い、裏面照射型CCD100を完成させる（図3（e））。

【0010】 ここで、図3（c）の工程で行ったシリコン基板101裏面のエッチングの重要性について述べる。裏面照射型CCD100は、裏面がエネルギー線の入射面となる。通常、シリコンウエファの厚さは数百μmである。例えば吸収係数が大きい200nmから300nmの短波長光は、そのほとんどが表面からわずかに入ったところで吸収されてしまう。したがって、数百μmのシリコンウエファをそのまま用いて裏面照射型CCD100を製造しても、裏面で発生した光電子は、表面にあるCCDのポテンシャル井戸に拡散していくことができず、ほとんどは再結合して失われてしまう。また、そのうちのいくらかはポテンシャル井戸まで到達できたとしても、長い道のりを拡散してくる間に信号同士が混じり合い、いわゆる解像度を著しく低下させる。

【0011】 したがって、上述したように従来の製造方法では、受光面である裏面をエッチング、研磨によって10~15μm程度に薄くして、発生した電子が最短距離で表面のポテンシャル井戸に到達できるように加工している。このように光入射面を薄形化すれば、図4に示すようなポテンシャルプロファイルが得られる。図の左側が裏面、右側が上面を表している。同図に示すようなポテンシャルが形成できれば、光電子は効率よくCCDポテンシャル井戸に到達できる。

【0012】 このように製造された裏面照射型CCD100は、200nm程度の短波長光まで感度があり、更

に電子衝撃型CCD撮像デバイスにも応用される。このデバイスは電子衝撃により生じる信号電荷の増倍作用に利用できるので、高感度撮像デバイスとして期待される。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところで、P/P'型ウエファを用いた従来の裏面照射型CCD100は、図3(e)の工程に示すように、エッチングした部分とエッチングしない部分の境界では、エッチングする中心部に比べて、エッチャントの回り込みなどでエッチングが早く進み易く、スパイク状に膜厚が薄くなってしまふ。この例では、400 $\mu$ mのウエファを残り20 $\mu$ m迄エッチングしたが、その結果、実に15 $\mu$ mのスパイク状の窪みが生じた。

【0014】ここで、UV光、軟X線、電子線(10keV)など非常に吸収係数大きいエネルギー線が裏面受光部に照射すると、これらはおよそ入射面から1 $\mu$ m以内でほとんど吸収され、光電荷に変換される。そして、受光部の周辺付近のシリコン膜厚が薄い部分では、変換された光電荷が表面にあるCCDポテンシャル井戸に到達するためには、短い距離の移動で足りる。これに対して、受光部中央付近のシリコン膜厚が厚い部分では、変換された光電荷が表面にあるCCDポテンシャル井戸に到達するためには、長距離の移動が必要となる。

【0015】このように膜厚のユニフォミティーが悪い裏面照射型CCD100を用いたUVセンサーでは、シリコン膜厚が厚い中央部でも十分にUV感度が得られるように中央部のシリコン膜厚を20 $\mu$ mに設定したとすると、周辺の膜厚は5 $\mu$ mとなってしまう、機械的な強度が全く得られないものになってしまう。

【0016】逆に機械的な強度を持たせようと、周辺部を20 $\mu$ mのシリコン膜厚になるように設定したとすると、受光部の中央部は35 $\mu$ mとなり、中央部でのUV感度が非常に乏しいものになってしまう。

【0017】この様に不均一な膜厚の裏面照射型CCD100では、第1に吸収係数大きいエネルギー線入射に対する感度のユニフォミティーが得られず、第2に機械的な強度と感度の両立が非常に困難であるという点で問題であった。

【0018】本発明は、このような問題を解決することを目的とする。

#### 【0019】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の半導体エネルギー検出器の製造方法は、N型のシリコンサブストレイトの上面にP'型の高不純物層を形成する第1の工程と、高不純物層の上面にP型の不純物層をエピタキシャル成長させる第2の工程と、不純物層の上面に電荷読出部を形成する第3の工程と、シリコンサブストレイトの裏面を化学エッチングにより除去してエッチング面をエネルギー入射部とする第4の工

程とを備える。

#### 【0020】

【作用】本発明の半導体エネルギー検出器の製造方法によれば、第4の工程でシリコンサブストレイトの裏面を化学エッチングにより除去する際に、第2の工程で形成した高不純物層がエッチングストップとなり、エッチング面は平坦になる。このエッチング面がエネルギー入射部として用いられるので、エネルギー入射部のどの部分にエネルギー線が入射しても、エネルギー入射部で発生した電子が電荷読出部に到達する距離は等しくなる。このため、エネルギー線入射に対する感度のユニフォミティーが向上する。

#### 【0021】

【実施例】以下、本発明の一実施例について添付図面を参照して説明する。

【0022】図1は、本実施例に係る裏面照射型CCD100の製造方法を示す工程断面図である。まず、N型サブストレイトであるシリコン基板11の上面にP'型埋め込み層12を形成し、P'型埋め込み層12の上面にP型エピタキシャル層13を形成する(図1(a))。P'型埋め込み層12の不純物濃度は、アルカリ系エッチャントのエッチングストップとして有効な $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上が望ましい。また、P型エピタキシャル層13の不純物濃度は、CCDの性能に適した所望の値とする。

【0023】P'型埋め込み層12とP型エピタキシャル層13の厚さの和は、10~20 $\mu$ m程度が望ましい。これは、後の工程でシリコン基板11の入射領域は完全に除去されるので、P'型埋め込み層12とP型エピタキシャル層13の厚さの和が最終的な裏面受光面から表面CCDまでの距離になる。この距離が長すぎると、途中で信号電荷は再結合して失われ量子効率を低下させるので、上述した10~20 $\mu$ mが適当な距離になる。

【0024】次に、P型エピタキシャル層13上に、転送電極およびアルミニウム配線からなる電荷読出部14を形成する(図1(b))。シリコン基板11をまず薄形化してその後に電荷読出部14を形成する手順も考えられるが、薄形化した膜の部分に写真食刻法を用いるのは困難であり、又電荷読出部14形成プロセス中に薄形化した部分が割れる事態も考えられる。つまり、薄形化する前にできる限り多くの電荷読出部14形成プロセスを終了させておくのは、歩留りを低下させないために当然行われる手法である。

【0025】次に、シリコン基板11の裏面および電荷読出部14を含むP型エピタキシャル層13の上面に、シリコン窒化膜15を堆積させる。そして受光面にあたる部分、すなわち薄形化したいシリコン基板11裏面の入射面のシリコン窒化膜15を除去する(図1(c))。

5

【0026】次に、ウエファをアルカリエッチャントに浸してシリコン基板11裏面を除去する(図1(d))。除去後に露出したP<sup>+</sup>型埋め込み層12は、エネルギー入射部16として機能する。アルカリエッチャントとしては、例えば8規定KOH:H<sub>2</sub>O:イソプロピルアルコール=950ml:1150ml:700mlの組成のものが用いられる。ここでエッチング対象のシリコン基板11はN型なのでエッチングは均一に進行する。またアルカリエッチング液に対して、P<sup>+</sup>不純物層は、エッチング速度が非常に遅く、したがって、P<sup>+</sup>型埋め込み層12を残してエッチングを終了させることは容易である。エネルギー入射部16であるP<sup>+</sup>型埋め込み層12は、アキュムレーションの代わりとして働くので、従来技術のように、薄型化後新たにアキュムレーションプロセスを行う必要がない。このエッチング処理終了後シリコン窒化膜15を除去して、裏面照射型CCD10が完成する(図1(e))。

【0027】ここで、アルカリ系のエッチャントの使用後に、酸系のエッチャントを併せて使用することも考えられる。使用する酸系エッチャントとしては、例えばH<sub>2</sub>F:HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=1:3:8である。このエッチャントの特長は、10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>以下の不純物濃度のP<sup>+</sup>層、P層がほとんどエッチングされないことである。

【0028】アルカリエッチャントだけでエッチングを行った場合、10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>以上のP<sup>+</sup>層がエッチングされないで残るが、その時、必ずしもエッチング面であるエネルギー入射面の不純物濃度が一番高くなるとは限らない。そうした場合、図4に示したようなポテンシャルが形成されず、思ったほどの感度が得られないという結果になることがあった。

【0029】しかし、アルカリエッチング後に酸エッチングを併せて行うことにより、アルカリエッチングで一旦、10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>以上のP<sup>+</sup>層が残った状態でエッチングが止まり、続く酸エッチングで10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>以上のP<sup>+</sup>層は除去されるので、アルカリエッチング終了時点で存在するかも知れない表面より深いところにある不純物のピーク層は、続く酸エッチングで完全に除去されることになる。

【0030】このようなプロセスを経れば、エネルギー線入射面表面が、一番不純物濃度が高濃度になり、図4のようなポテンシャルプロファイルが形成され、高濃度が得られるようになる。アルカリ、酸エッチング併用の場合、薄型化後の入射面の厚さの均一性は、アルカリエッチャントだけでエッチングしたのと同様、優れたものである。

【0031】このような工程を経て完成した裏面照射型CCD10は、次のような利点がある。

【0032】第1はアルカリエッチャントを使用するので、P<sup>+</sup>型埋め込み層12はエッチングのストッパーと

6

して働き、エッチング厚のコントロールが非常に容易なことである。特にP<sup>+</sup>型埋め込み層12の濃度を10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>とした場合に効果が大きい。

【0033】第2にP<sup>+</sup>型埋め込み層12を残した状態でエッチングを終了することによって、このP<sup>+</sup>型埋め込み層12がアキュムレーションの代わりとして働くことである。即ちP<sup>+</sup>型埋め込み層12がエネルギー入射部16として機能することによって信号電荷である電子に対するポテンシャルが向上し、エネルギー入射部16付近で生じた信号電荷(電子)は、バルク中に押しやられ、表面CCDのポテンシャル井戸に到達し易くなる。アキュムレーションを行う必要がないので、プロセスは非常に簡略化され、エッチング後は組み立て作業を行うのみとなる。

【0034】次に、本実施例の特徴である図1(d)のエッチング工程について説明する。従来の製造方法では、酸エッチャント、アルカリエッチャントのいずれを用いた場合にも、次の問題があった。

【0035】まず、硝酸リッチの酸エッチャントの場合、弗酸による溶解律速でエッチングが進む。溶解律速のエッチャントを使用する理由は、エッチング面である受光面に細かな凹凸を生じさせないためである。しかし、溶解律速のエッチャントは、エッチャントの攪拌でエッチングスピードが左右され易く、従ってエッチャントの攪拌を充分に行い、常に新しいエッチャントをエッチング面に当てないと膜厚が著しく不均一になる。しかもどんなに攪拌を行っても、エッチングしている部分とエッチングしていない部分の境界でエッチャントの回り込みが生じ、膜厚が不均一になることは避けられない。シリコン膜厚にばらつきがあると、裏面入射面から表面に形成されているCCDのポテンシャル井戸までの距離が入射位置によって異なるので、特に吸収係数が大きい照射、例えば紫外線、軟X線、電子線に対して著しく感度がばらつくことになる。

【0036】次に、アルカリエッチャントを用いる場合、エッチャントは78度に加熱し、ウエファは自公転するように回転させ、エッチャントを良く攪拌しなければならない。攪拌が不十分な場合にエッチング面の荒れや膜厚の不均一が生じるのは、酸系のエッチャントの場合と同じである。エッチング面の荒れや膜厚の不均一は前述したように、感度の不均一につながる。

【0037】本実施例では、P<sup>+</sup>型埋め込み層12がエッチングのストッパーとして働くので、このようなエッチングの問題は発生せず、エッチング面は常に平坦になる。また、アルカリエッチング後に併せて酸エッチングを行う場合も、10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>以下のP<sup>+</sup>層がエッチングストッパーとして働くので、同様の効果が得られる。

【0038】次に、P型ウエファとN型ウエファをエッチングしたときの、ユニフォミティーの違いの実験結果を図2に示す。P型ウエファ、N型ウエファ共に10Ω

—cm、400 $\mu$ m厚であり、前述のアルカリエッチャントで、380 $\mu$ mエッチングしたときの膜厚のユニフォミティーである。横軸の単位は $\mu$ m、縦軸の単位はオングストロームである。図2(b)はP型であるが、エッジではエッチングが速く進み、従って残り厚は薄く、中央の厚いところと比較して約13 $\mu$ mも薄くなっている。

【0039】一方、図2(c)は、N型ウエファの場合である。エッチング条件はP型と全く同一だが、中央の部分とエッジの部分で膜厚ほぼ等しい。このことより、膜厚のユニフォミティーは非常に良好であることがわかる。

【0040】以上のように、P<sup>+</sup>層があるウエファを用いることで、P<sup>+</sup>層をアキュムレーションとして用いると共に、エッチングのストッパーとして使用でき、入射面の膜厚の均一性を良くできる。この時、エッチングする層がP型の場合、エッチングスパイクが生じるが、P<sup>+</sup>層というストッパーのおかげでスパイクはかなり小さくなる。しかし、エッチングスパイクがなくなるところまでは行かず、問題であった。

【0041】そこで、本実施例で示したPP<sup>+</sup>/N型ウエファを用い、N型層をエッチング層にすることで、エッチング自体で生じるスパイクは全く無くなり、膜厚のユニフォミティーを良好にできる。むしろこの時、P<sup>+</sup>層は、エッチングのストッパーとして作用し、薄形化時に生じる小さな凹凸を除去することができる。さらにこのP<sup>+</sup>層は、アキュムレーション層としても使用される。

【0042】

【発明の効果】本発明の半導体エネルギー検出器の製造方法であれば、シリコンサブストレイトの裏面を化学エッチングにより除去する際に、高不純物層がエッチングストップとなるため、エッチング面を平坦にできる。このエッチング面がエネルギー入射部として用いられるので、エネルギー線入射に対する感度のユニフォミティーが向上する。

【0043】特に、紫外線、軟X線、電子線などの吸収係数が大きいエネルギー線の照射、またはゲート酸化膜に悪影響を及ぼす高エネルギー線の入射に対して高い感度を持った半導体エネルギー検出器を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例に係る裏面照射型CCDの製造方法を示す工程断面図である。

【図2】P型ウエファとN型ウエファのエッチング面のユニフォミティーの違いを示す図である。

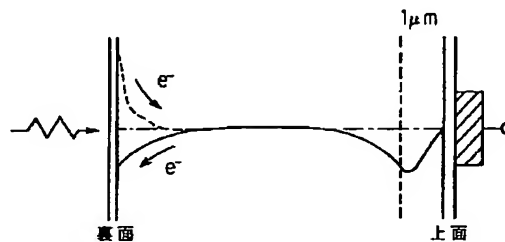
【図3】従来の裏面照射型CCDの製造方法を示す工程断面図である。

【図4】従来の裏面照射型CCDのポテンシャルファイルを示す図である。

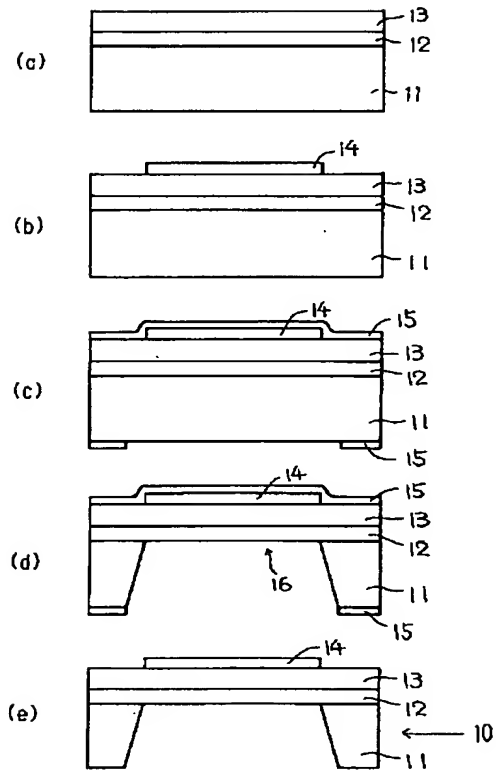
【符号の説明】

10…裏面照射型CCD、11…シリコン基板、12…P<sup>+</sup>型埋め込み層、13…P型エピタキシャル層、14…電荷読出部、15…シリコン窒化膜、16…エネルギー入射部。

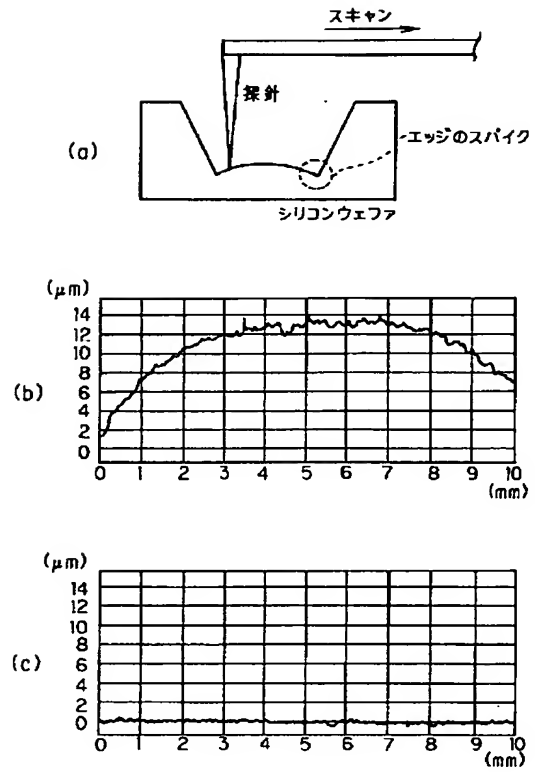
【図4】



【図1】

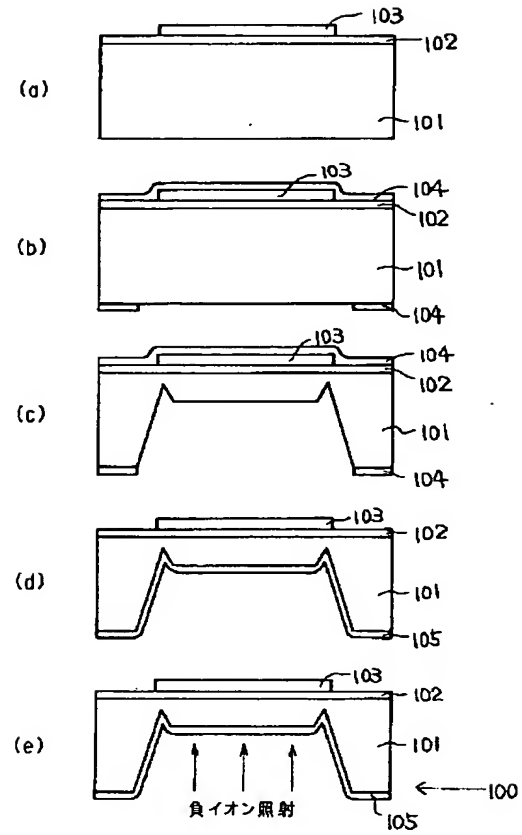


【図2】





【図3】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**